

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 1 174 442 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
23.01.2002 Patentblatt 2002/04(51) Int Cl.7: C08F 4/642, C08F 10/00,  
C07F 7/00

(21) Anmeldenummer: 01116469.6

(22) Anmeldetag: 07.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.07.2000 DE 10035700

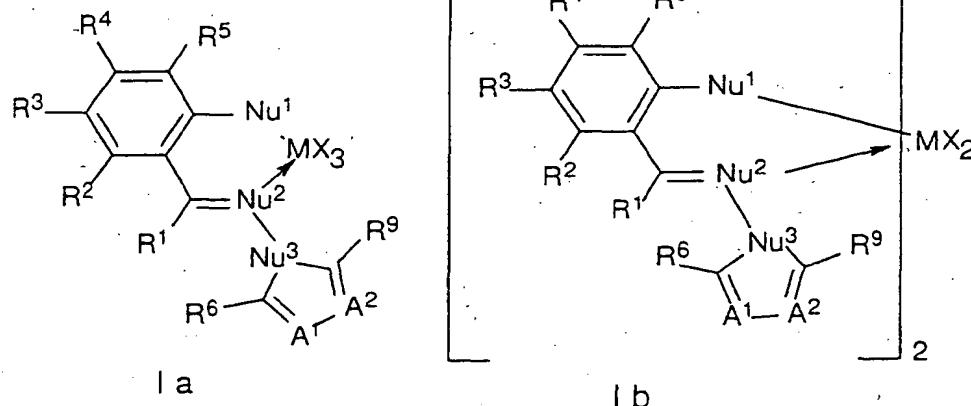
(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Kristen, Marc Oliver, Dr.  
67117 Limburgerhof (DE)
- Bildstein, Benno, Prof. Dr.  
6020 Innsbruck (AT)
- Amort, Christoph  
39030 Rodeneck (IT)
- Malaun, Michael, Dr.  
6473 Wenns (AT)

(54) Komplexverbindungen und ihre Verwendung zur Polymerisation von Olefinen

(57) Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I a und I b



mit M = Ti, Zr, Hf oder V, Verfahren zur Herstellung der Metall-komplexe sowie die Verwendung der so erhältlichen Komplexe zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen, beispielsweise in Suspensionspolymerisationsverfahren, Gasphasenpolymerisationsverfahren und Massepolymerisationsverfahren.

→ hydratische Verb. sind nicht offenbart

C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen sowie ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung einer Komplexverbindung der allgemeinen Formeln I a oder I b.

[0003] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung Trägerkatalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren für die Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung der allgemeinen Formeln I a oder I b sowie ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren.

[0004] Polymere und Copolymeren von Olefinen sind wirtschaftlich von großer Bedeutung, weil die Monomere in großen Mengen leicht zugänglich sind und weil sich die Polymere durch Variation des Herstellverfahrens oder der Verarbeitungsparameter in weiten Bereichen variieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit beim Herstellverfahren gilt dabei dem verwendeten Katalysator. Neben Ziegler-Natta-Katalysatoren sind verschiedenartige Single-Site-Katalysatoren von wachsender Bedeutung, wobei als Zentralatome neben Zr wie beispielsweise in Metallocenkatalysatoren (H.-H. Brintzinger *et al.*, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255) auch Ni oder Pd (WO 96/23010) oder Fe und Co (z.B. WO 98/27124) genauer untersucht worden sind. Die Komplexe von Ni, Pd, Fe und Co werden auch als Komplexe später Übergangsmetalle bezeichnet.

[0005] Metallocenkatalysatoren haben für den großtechnischen Einsatz Nachteile. Die am häufigsten verwendeten Metallocene, das sind Zirkonocene und Hafnocene, sind hydrolyseempfindlich. Außerdem sind die meisten Metallocene empfindlich gegenüber einer Vielzahl von Katalysatorgiften wie beispielsweise Alkoholen, Ethern oder CO, was eine sorgfältige Reinigung der Monomeren bedingt.

[0006] Während Ni- oder Pd-Komplexe (WO 96/23010) die Bildung hochverzweigter, kommerziell wenig interessanter Polymere katalysieren, führt die Verwendung von Fe- oder Co-Komplexen zur Bildung von hochlinearem Polyethylen mit sehr geringen Anteilen an Comonomer.

[0007] In EP-A 0 874 005 werden weitere polymerisationsaktive Komplexe offengelegt. Es handelt sich bei den Komplexen bevorzugt um Ti-Komplexe mit Salicyaldiminliganden. Auch sie tragen Phenylsubstituenten oder substituierte Phenylsubstituenten am Aldimin-Stickstoffatom (Seite 18-23) oder aber das Aldimin-Stickstoffatom ist in einen 6-gliedrigen Ring eingebaut (Seite 31-32). Sie erzeugen aber in der Regel niedermolekulare Polyethylen, die als Werkstoffe wenig geeignet sind.

[0008] Aufgrund der großen kommerziellen Bedeutung von Polyolefinen ist die Suche nach möglichst vielseitigen polymerisationsaktiven Komplexen auch weiterhin von großer Bedeutung.

[0009] Speziell bestand die Aufgabe,

- neue Komplexverbindungen bereitzustellen, die zur Polymerisation von Olefinen geeignet sind;
- ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen bereitzustellen;
- ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen bereitzustellen;
- Trägerkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen sowie ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen bereitzustellen;
- mit den erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren Olefine zu polymerisieren und zu copolymerisieren.

[0010] Überraschend wurde nun gefunden, dass die Aufgabe mit Komplexverbindungen gelöst werden kann, die die eingangs definierten Strukturen der allgemeinen Formel Ia und Ib aufweisen.

[0011] In Formel I sind die Variablen wie folgt definiert:

Nu<sup>1</sup> ausgewählt aus O, S und Se, wobei Sauerstoff bevorzugt ist;  
 Nu<sup>2</sup>,Nu<sup>3</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus N oder P, wobei Nu<sup>2</sup> = Nu<sup>3</sup> = Stickstoff besonders bevorzugt ist;

M ausgewählt aus Ti, Zr, Hf oder V, bevorzugt sind Ti oder Zr und besonders bevorzugt ist Ti;

X gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt sind Chlor oder Brom und besonders bevorzugt ist Chlor;

- C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Hexyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

methyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl; C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cycnonyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl; C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl; C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy; C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy,  $\alpha$ -Naphthoxy,  $\beta$ -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy; Silylgruppen SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Benzylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe; Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Benzylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe; fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl; fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl, gleich oder verschieden einfach oder mehrfach substituiert mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; Unter den substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl; C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cycnonyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl; C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl; C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy,

drofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Tetramethylethylendiamin, Acetonitril oder Triphenylphosphan.

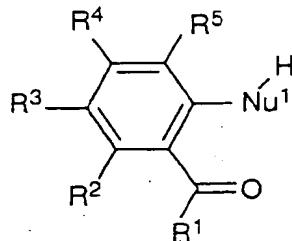
[0020] Die Bedingungen für die Umsetzung sind an sich unkritisch; üblicherweise mischt man den deprotonierten Liganden I und  $MX_4$  miteinander in einem geeigneten Lösemittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylool, meta-Xylool oder para-Xylool, Chlorbenzol, Cyclohexan, Methylenchlorid oder einem Gemisch derselben. Als Temperaturbereich kommen -100°C bis +150°C in Frage, bevorzugt -78°C bis +100°C. Dabei sollte die Reaktionstemperatur den Schmelzpunkt des Lösemittels nicht unterschreiten; Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des betreffenden Lösemittels lassen sich in Autoklavenversuchen verwirklichen. Wichtig ist, dass man die Umsetzung unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchführt.

[0021] Als Molverhältnisse zwischen Ligand und M sind solche im Bereich von 5:1 bis 1:5 geeignet. Da jedoch die Liganden der allgemeinen Formel II die aufwändiger zugänglichen Reaktionspartner sind, sind Molverhältnisse Ligand : M im Bereich von 1:1 bis 1:3 bevorzugt, besonders bevorzugt sind stöchiometrische Mengen.

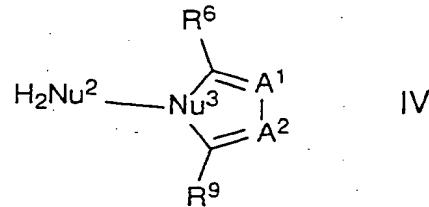
[0022] Wünscht man jedoch Verbindungen der allgemeinen Formel I b zu erhalten, so sind Molverhältnisse Ligand : M von 2:1 bis 4:1 bevorzugt.

[0023] Die Reinigung der erfundungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel Ia und Ib gelingt durch die in der metallorganischen Chemie üblichen Methoden, wobei Kristallisation und Ausfällen besonders bevorzugt ist, weiterhin sind Filtrationen über Filterhilfsmittel wie beispielsweise Celite® geeignet.

[0024] Die Herstellung der Liganden der allgemeinen Formel II gelingt durch Kondensation einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III



30 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV,



in denen die Variablen wie eingangs definiert sind.

[0025] Die Synthese wird bei Temperaturen von -78°C bis +150°C durchgeführt, bevorzugt bei -10°C bis +75°C. Als Katalysator wird eine Lewis-Säure oder eine Brønsted-Säure zugegeben. Als Lewis-Säuren haben sich insbesondere Aluminiumalkyle wie  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  oder  $\text{BF}_3$  als wirksam erwiesen. Als Brønsted-Säuren lassen sich beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, HF, Toluolsulfonsäure oder Amidosulfonsäure verwenden. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 48 Stunden, bevorzugt 12 bis 24 Stunden. Als Lösemittel haben sich aprotische Medien als bevorzugt erwiesen, insbesondere Toluol und Benzol, wenn Aluminiumalkyle oder  $\text{BF}_3$  als Katalysatoren verwendet wurden, ansonsten lassen sich auch Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Mischungen derselben verwenden. Es hat sich - insbesondere bei der Verwendung einer Brønsted-Säure als Katalysator - als wirksam erwiesen, mit Hilfe eines Wasserabscheidens das gebildete Wasser azeotrop abzudestillieren.

[0026] Verbindungen der allgemeinen Formel III und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sind in WO 98/42664 beschrieben.

[0027] Die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel IV gelingt nach dem in DE-A 199 44 993, publiziert am ..., beschriebenen Verfahren, indem man zunächst eine geeignete 1,4-Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel V

tur der Aluminoxane tatsächlich aussieht, sind sie als Aktivatoren der erfindungsgemäßen Metallkomplexe der allgemeinen Formeln I a oder I b geeignet.

[0033] Gemische verschiedener Aluminoxane sind in den Fällen besonders bevorzugte Aktivatoren, in denen in einer Lösung eines Paraffins, beispielsweise n-Heptan oder Isododekan, polymerisiert wird. Eine besonders bevorzugtes Gemisch ist das kommerziell bei der Firma Witco GmbH erhältliche CoMAO mit einer Formel von  $[(CH_3)_{0,9}(iso-C_4H_9)_{0,1}AlO]_n$ .

[0034] Um die Komplexe der allgemeinen Formel I a oder I b mit Aluminoxanen zu aktivieren, ist im Allgemeinen ein Überschuß von Aluminoxan, bezogen auf M, notwendig. Sinnvolle Molverhältnisse M : Al liegen im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 10.000, bevorzugt 1 : 50 bis 1 : 1000 und besonders bevorzugt 1 : 100 bis 1 : 500.

[0035] Die gewählte Komplexverbindung der allgemeinen Formeln I a oder I b und der Aktivator bilden zusammen ein Katalysatorsystem.

[0036] Durch Zugabe von weiterem Aluminiumalkyl der allgemeinen Formel  $Al(R^m)_3$  oder Aluminoxanen kann die Aktivität des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems erhöht werden; Aluminiumalkyle der allgemeinen Formel  $Al(R^m)_3$  oder Aluminoxane können auch als Molmassenregler wirken. Ein weiterer effektiver Molmassenregler ist Wasserstoff. Besonders gut kann man die Molmasse durch die Reaktionstemperatur und den Druck regeln. Für den Fall, dass die Verwendung einer Bor-Verbindung wie oben beschrieben gewünscht ist, ist die Zugabe eines Aluminiumalkyls der allgemeinen Formel  $Al(R^m)_3$  besonders bevorzugt.

[0037] Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I a oder b geeignet sind, um Olefine zu polymerisieren. Besonders gut polymerisieren und copolymerisieren sie Ethylen und Propylen zu hochmolekularen Polymeren. Komplexe der allgemeinen Formel I b sind chiral, sie liefern bei der Polymerisation isotaktisches Polypropylen.

[0038] Druck- und Temperaturbedingungen während der Polymerisation können in weiten Grenzen gewählt werden. Als Druck hat sich ein Bereich von 0,5 bar bis 4000 bar als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 10 bis 75 bar oder Hochdruckbedingungen von 500 bis 2500 bar. Als Temperatur hat sich ein Bereich von 0 bis 120°C als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 40 bis 100°C und besonders bevorzugt 50 bis 85°C.

[0039] Als Monomer sind die folgenden Olefine zu nennen: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen, wobei Propylen und Ethylen bevorzugt und Ethylen besonders bevorzugt ist.

[0040] Als Comonomere sind  $\alpha$ -Olefine geeignet, wie beispielsweise 0,1 bis 20 mol-% 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen. Aber auch Isobuten und Styrol sind geeignete Comonomere, des weiteren interne Olefine wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen und Norbornadien.

[0041] Als Lösemittel haben sich Toluol, ortho-Xylool, meta-Xylool, para-Xylool oder Ethylbenzol als geeignet erwiesen sowie Mischungen derselben, weiterhin - bei Hochdruckbedingungen - überkritisches Ethylen.

[0042] Die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I a oder b lassen sich bei der Polymerisation mit Wasserstoff regeln, d.h. durch Zugabe von Wasserstoff lässt sich das Molekulargewicht der durch das erfindungsgemäße Katalysatorsystem erhältlichen Polymere senken. Bei genügend Wasserstoffzugabe werden Wachse erhalten, wobei die erforderliche Wasserstoffkonzentration auch von der Art der verwendeten Polymerisationsanlage abhängt.

[0043] Damit die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen in modernen Polymerisationsverfahren wie Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Gasphasenverfahren eingesetzt werden können, ist es notwendig, sie auf einem festen Träger zu immobilisieren. Andernfalls kann es zu Morphologieproblemen des Polymers (Brokken, Wandbeläge, Verstopfungen in Leitungen oder Wärmetauschern) kommen, die zum Abschalten der Anlage zwingen. Eine solche immobilisierte Komplexverbindung wird als Katalysator bezeichnet.

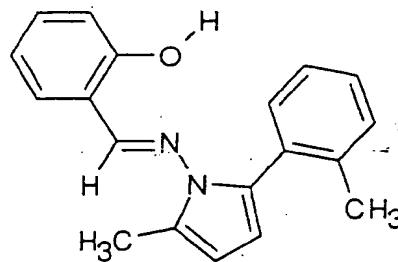
[0044] Es wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen gut auf einem festen Träger abscheiden lassen. Als Trägermaterialien kommen z.B. poröse Metalloxide von Metallen der Gruppen 2 bis 14 oder Mischungen derselben in Frage, weiterhin Schichtsilikate und Zeolithe. Bevorzugte Beispiele für Metalloxide der Gruppen 2 bis 14 sind  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  und  $ZnO$ . Bevorzugte Schichtsilikate sind Montmorillonite oder Bentonite; als bevorzugter Zeolith wird MCM-41 eingesetzt.

[0045] Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind sphärische Kieselgele und Alumosilikatgele der allgemeinen Formel  $SiO_2 \cdot a Al_2O_3$ , wobei a allgemein für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, bevorzugt 0 bis 0,5. Derartige Kieselgele sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel SG 332, Sylropol® 948 oder 952 oder S 2101 der Fa. W.R. Grace oder ES 70X der Fa. Crosfield.

[0046] Als Partikelgröße des Trägermaterials haben sich mittlere Teilchendurchmesser von 1 bis 300  $\mu m$  bewährt, bevorzugt von 20 bis 80  $\mu m$ , wobei der Teilchendurchmesser durch bekannte Methoden wie Siebmethoden bestimmt wird. Das Porenvolumen dieser Träger beträgt 1,0 bis 3,0 ml/g, bevorzugt von 1,6 bis 2,2 ml/g und besonders bevorzugt von 1,7 bis 1,9 ml/g. Die BET-Oberfläche beträgt 200 bis 750  $m^2/g$ , bevorzugt 250 bis 400  $m^2/g$ .

[0047] Um dem Trägermaterial anhaftende Verunreinigungen, insbesondere Feuchtigkeit, zu entfernen, können die Trägermaterialien vor der Dotierung ausgeheizt werden, wobei sich Temperaturen von 45 bis 100°C eignen. Temperaturen von 100 bis 750°C sind für Kieselgele und andere Metalloxide besonders geeignet. Dieses Ausheizen kann

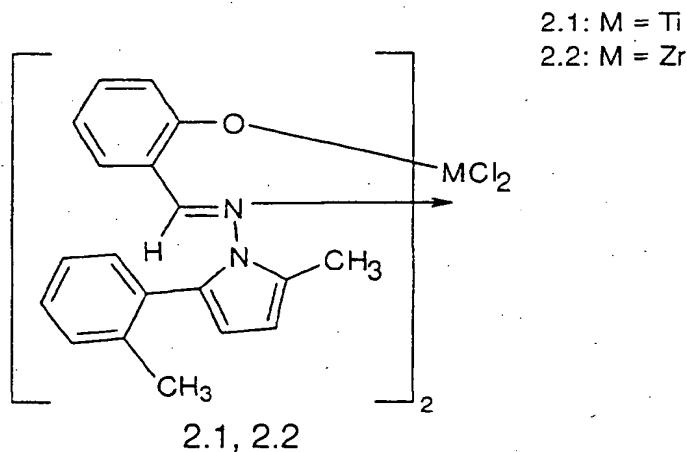
dampfer eingeengt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel Merck 60®, Laufmittel Hexan/Ether 3:2). Man erhielt Ligand 1 als hell gelbes Öl.



Analytische Daten:

1: hell gelbes Öl, Ausbeute: 95% d. Theorie,  $C_{19}H_{18}N_2O$ . MS(EI): m/z 290 ( $M^+$ , 100%), 170 ( $M^+-HOC_6H_4CN$ , 51%). IR(KBr): 3062 w, 2923 w, 1622 s, 1607 s, 1572 w, 1522 w, 1489 m, 1472 w, 1458 w, 1395 m, 1356 w, 1290 s, 1283 s, 1269 s, 1186 w, 1153 m, 1122 w, 1034 w, 958 w, 820 w, 754 s, 725 m, 607 w, 478 w  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 2.14 (3H, s;  $CH_3$ ); 2.40 (3H, s,  $CH_3$ ); 6.02 (1H, m  $J = 3.78$  Hz, Pyrrol); 6.11 (1H, d  $J = 3.78$  Hz, Pyrrol); 6.72-7.36 (8H, m, Phenyl); 7.86 (1H, s, Imin); 11.13 (1H, s, OH).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 12.5 ( $CH_3$ ), 20.0 ( $CH_3$ ), 105.3, 109.5 (Pyrrol), 117.0, 119.4, 126.2, 127.5, 128.1, 128.6, 130.5, 130.7, 131.7, 132.4, 132.6, 136.9 (Phenyl, Pyrrol), 157.7 (Imin), 158.8 (Phenol).

Synthese der Beta(pyrrolimino)enolat-Ti-/Zr-Komplexe



Ti-Komplex 2.1

[0059] Zu einer Lösung von 0.486 g (1,67 mmol) des Liganden 1 in 60 ml Diethylether wurden bei -78 °C 0,75 ml einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Man ließ auf Zimmertemperatur erwärmen und rührte für 1 h. Dieses Lösung wurde dann langsam zu einer auf -78°C temperierten Lösung von 0,066 ml Titanetetrachlorid in 40 ml Diethylether gegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man auf Zimmertemperatur erwärmen und rührte über Nacht; danach wurde über Celite filtriert, die Lösung eingeengt und bei 0°C ausgefällt. Man erhielt 0,3 g (0,34 mmol = 40 %) des Komplexes 2.1.

Zr-Komplex 2.2

[0060] Zu einer Lösung von 0.2323 g (0,58 mmol) des Liganden 1 in 60 ml Diethylether wurden bei -78 °C 0,39 ml einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Man ließ auf Zimmertemperatur erwärmen und rührte für

dungen;  
 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert,  
 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit  
     C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,  
     C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl,  
     C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,  
     C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,  
     Halogen,  
     C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, substituiert oder unsubstituiert,  
     C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxy,  
     SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup> oder O-SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>;  
 fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit  
     C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,  
     C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl,  
     C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,  
     C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,  
     Halogen,  
     C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,  
     C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxy,  
     SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup> oder O-SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>;

wobei räumlich benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> miteinander zu einem 5- bis 12-gliedrigen Ring verbunden sein können;

R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt werden aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl.

30 2. Komplexverbindungen nach Anspruch 1, bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

Nu<sup>1</sup> ist Sauerstoff,  
 Nu<sup>2</sup>, Nu<sup>3</sup> sind Stickstoff,  
 A<sup>1</sup> N oder C-R<sup>8</sup>,  
 A<sup>2</sup> N oder C-R<sup>9</sup>,  
 R<sup>1</sup> Wasserstoff,  
     C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl oder  
     C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit  
     C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,  
 R<sup>2</sup> bis R<sup>9</sup> sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus  
     Wasserstoff,  
     C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,  
     C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, substituiert oder unsubstituiert, mit ein bis 4 isolierten oder konjugierten Doppelbindungen;  
     C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert,  
     C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,  
     C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit  
     C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,  
     Halogen,  
     C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,

wobei räumlich benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> miteinander zu 5-bis 12-gliedrigen Ring verbunden sein können.

55 3. Komplexverbindungen nach den Ansprüchen 1 und 2, bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff,  
 R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 6469

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	<p>EP 0 874 005 A (MITSUI CHEMICALS INC) 28. Oktober 1998 (1998-10-28)</p> <p>* Seite 11, Zeile 1 - Seite 12, Zeile 11 *</p> <p>* Seite 14, Zeile 1 - Seite 15, Zeile 24 *</p> <p>* Seite 82 - Seite 83 *</p> <p>* Seite 143 - Seite 151; Tabellen 3-9 *</p> <p>* Anspruch 20 *</p>	1-8	C08F4/642 C08F10/00 C07F7/00
P, X	<p>WO 00 50470 A (EASTMAN CHEM CO) 31. August 2000 (2000-08-31)</p> <p>* Seite 156 - Seite 160; Beispiele 40, 43, 44 *</p> <p>* Seite 221 - Seite 226; Beispiele 201-213 *</p> <p>* Ansprüche 41, 43, 44 *</p> <p>* Anspruch 42; Beispiel K7 *</p>	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
			C08F C07F
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	23. Oktober 2001	Parry, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtamtliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			